



(19)

(11) Publication number: **11180847**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **09363010**

(51) Intl. Cl.: **A61K 7/48 A61K 7/00**

(22) Application date: **12.12.97**

(30) Priority:

(43) Date of application publication: **06.07.99**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **KOSE CORP**

(72) Inventor: **TACHIBANA KIYOMI**

(74) Representative:

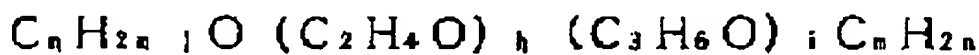
(54) WATER-IN-OIL TYPE COSMETIC

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject cosmetic with smooth and refreshing feeling when applied, and excellent in makeup sustainability, by formulating a partially crosslinked-type polyether-modified organopolysiloxane polymer and acryl- silicone-based graft copolymer.



SOLUTION: This water-in-oil type cosmetic contains (A) a partially crosslinked-type polyether-modified organopolysiloxane polymer {pref. a polymerized product essentially comprising an organohydrogenpolysiloxane of formula I [R1 is a 1-18C alkyl or the like; R2 is a polyoxyalkylene of the formula, $C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_d(C_3H_6O)_e$ (R3 is H or the like; (d) is 2-200; (e) is 0-200; (d+e) is 3-200; (n) is 2-6; (a) is 1.0-2.5; (b) and (c) are each 0.001-1.0] or the like and a polyoxyalkylene of formula III ((h) is 2-200; (i) is 0-200; (h+i) is 3-200; (m) is 2-6) or the like}, and (B) an acryl-silicone-based graft copolymer [pref. a copolymer of an organosiloxane compound bearing a radical-polymerizable group on one terminal of the molecular chain and (meth)acrylate-predominant radical-polymerizable monomers].



II

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 11-180847	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-180847
(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 7 月 6 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) July 6 day
(54) 【発明の名称】 油中水型化粧品	(54) [Title of Invention] WATER-IN-OIL TYPE COSMETIC
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
A61K 7/48	A61K 7/48
7/00	7/00
// A61K 7/031	// A61K 7/031
7/032	7/032
7/035	7/035
【FI】	[FI]
A61K 7/48	A61K 7/48
7/00 J	7/00 J
7/031	7/031
7/032	7/032
7/035	7/035
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 1	[Number of Claims] 1
【出願形態】 FD	[Form of Application] FD
【全頁数】 8	[Number of Pages in Document] 8
(21) 【出願番号】 特願平 9-363010	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-363010
(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 12 月 12 日	(22) [Application Date] 1997 (1997) December 12 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000145862	[Applicant Code] 000145862

【氏名又は名称】株式会社コーセー

【住所又は居所】東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(72) 【発明者】

【氏名】橋 清美

【住所又は居所】東京都北区栄町4番18号 株式会社コ
(57) 【要約】

【課題】良好な使用感、使用性、経時安定性を有し、化粧持ち並びに化粧持続性に優れた油中水型化粧料を提供する。

【解決手段】部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合体と、アクリル-シリコン系グラフト共重合体を含有する油中水型化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分 (a) 及び (b) ; (a) 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合体

(b) アクリル-シリコン系グラフト共重合体

を含有することを特徴とする油中水型化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油中水型化粧料に関するもので、更に詳しくは、なめらかでさっぱりした優れた使用感と共に、化粧持ち、化粧持続性に優れ、しかも、使用性、経時安定性にも優れた油中水型化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、油中水型乳化化粧料においては、さっぱりとしたべたつきが少なく、撥水性の良いものを得るために、油剤としてシリコン油が使用されている。また、このような乳化組成物を調製する際、通常、乳化剤としては、シリコン油と相溶性が良い親油性のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤が汎用されている。一方、本発明者は、先に、油相成分中に、部分架橋型オルガノポリシロキサン重合体と低粘度シリコン油とからなるシリコン組成物を含有し、乳化剤としてポリオキシアルキレ

[Name] KOSE CORPORATION (DN 69-054-3525)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi 3-6-2

(72) [Inventor]

[Name] Tachibana Kiyomi

(57) [Abstract]

[Problem] It possesses good feel in use, use property and stability over time, it offers water-in-oil type cosmetic which is superior in cosmetic holding and cosmetic retention.

[Means of Solution] Water-in-oil type cosmetic which contains with partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer and acrylic-silicone type graft copolymerization.

[Claim(s)]

[Claim 1] Following component (a) and (b); (a) partially cross linked polyether modified organopolysiloxane polymer

(B) Acrylic-silicone type graft copolymer

Water-in-oil type cosmetic which designates that it contains as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As for this invention, being something regarding water-in-oil type cosmetic, furthermore as for details, being smooth, with refreshing feel in use which is superior, it is superior in cosmetic holding, and cosmetic retention furthermore, it regards water-in-oil type cosmetic which is superior even in use property and stability over time.

[0002]

[Prior Art] Recently, regarding water-in-oil type emulsified cosmetic, refreshing tackiness is little, the silicone oil is used in order to obtain those where water repellency is good, as the oil. In addition, when manufacturing this kind of emulsified composition, polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant of the lipophilic where silicone oil and compatibility are good usually, as the emulsifier, is widely used. On one hand, this inventor, first, in oil phase component, contained silicone composition which consists of partially

ン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤を用いる経時安定性及び使用感に優れた油中水型乳化組成物を得ることに成功した（特開平３－７９６６９号）。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記油剤と乳化剤とを組み合わせた場合には、良好な使用感を得るべく多量の水分を配合すると、場合によっては経時安定性を損なうこととなる。そこで、部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物を低粘度シリコン油と剪断力下で混練処理して得られるシリコン組成物を油剤として用いた場合、なめらかでさっぱりした優れた使用感が得られること、さらには、無水ケイ酸や疎水化シリカを配合したり、糖類、糖アルコール類、無機塩類を配合することによって非常に経時安定性が向上することも見出した（特開平６－４０８４７号、特開平６－４０８４８号）。これらは、使用感、使用性や経時安定性に優れたものの、化粧持ち、化粧持続性の点においては、さらなる改良が求められていた。従って、良好な使用感、使用性、経時安定性に優れるとともに、化粧持ち、化粧持続性の点でも満足のいく、油中水型化粧料の開発が望まれていた。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記実情に鑑み、鋭意研究の結果、部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物及びアクリル－シリコン系グラフト共重合を含有することにより、良好な使用感を有し、使用性、経時安定性に優れるとともに、化粧持ち、化粧持続性の点でも満足のいく油中水型化粧料が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は次の成分（ａ）及び（ｂ）；

（ａ）部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物

（ｂ）アクリル－シリコン系グラフト共重合体

を含有することを特徴とする油中水型化粧料である。以下、本発明を詳述する。

[0005]

crosslinked organopolysiloxane polymer and low viscosity silicone oil, succeeded in obtaining water-in-oil type emulsified composition which is superior in stability over time and feel in use which use polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant as the emulsifier (Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-79669 number).

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] But, when it combines with above-mentioned oil and emulsifier, in order that good feel in use is obtained, when water of large amount is combined, it means with to impair stability over time depending upon in case. Then, kneading doing partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer under low viscosity silicone oil and shear stress, when the silicone composition which is acquired it uses, as oil being smooth, you discovered also fact that stability over time improves very by there refreshing feel in use which is superior being acquired, furthermore, combining anhydrous silicic acid and hydrophobizing silica, combines saccharides, sugar alcohol and the inorganic salts (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-40847 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-40848 number). As for these, although it is superior in feel in use, use property and the stability over time, further improvement was sought at point of cosmetic holding and the cosmetic retention. Therefore, as it is superior in good feel in use, use property and stability over time, it is satisfied even in point of cosmetic holding and cosmetic retention, development of water-in-oil type cosmetic was desired.

[0004]

[Means to Solve the Problems] As you consider this inventor, to above-mentioned actual condition, you possess good feel in use result of diligent research, by containing partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer and the acrylic-silicone type graft copolymerization, are superior in use property and stability over time, you discovered the fact that water-in-oil type cosmetic which it is satisfied even in point of the cosmetic holding and cosmetic retention is acquired, this invention reached to completion. As for namely, this invention following component (a) and (b);

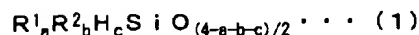
(A) Partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer

(B) Acrylic-silicone type graft copolymer

It is a water-in-oil type cosmetic which designates that it contains as feature. Below, this invention is detailed.

[0005]

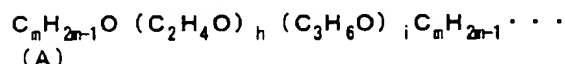
【発明の実施の形態】本発明に使用される成分(a)の部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合体とは、オルガノヒドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物とを付加重合させたもので、特開平4-272932号公報、特開平5-140320号公報等に記載されているものが例示される。部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合体は、下記一般式(1)



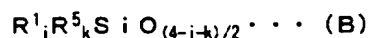
[式中、R¹は同種又は異種の炭素数1~18の非置換、又は置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン化炭化水素基、R²は一般式C_nH_{2n}O(C₂H₄O)_d(C₃H₆O)_eR³[ここにR³は水素原子又は炭素数1~10の飽和脂肪族炭化水素基もしくは-(CO)-R⁴(R⁴は炭素数1~5の飽和脂肪族炭化水素基)で示される基、dは2~200の整数、eは0~200の整数、d+eは3~200の整数、nは2~6をそれぞれ示す]で示されるポリオキシアルキレン基、aは1、0≤a≤2.5、bは0、0.01≤b≤1.0、cは0、0.01≤c≤1.0をそれぞれ示す]で表わされるオルガノヒドロジェンポリシロキサン及び/又は一般式(2)



[式中、R¹は上記と同じ、fは1、0≤f≤3.0、gは0、0.01≤g≤1.5をそれぞれ示す]で表わされるオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、一般式(A)



[式中、hは2~200の整数、iは0~200の整数、h+iは3~200の整数、mは2~6をそれぞれ示す]で表わされるポリオキシアルキレン及び/又は一般式(B)

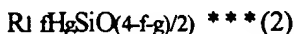


[式中、R¹は前記と同じ、R⁵は末端に脂肪族不飽和基を有する炭素数2~10の1価炭化水素基、jは1、0≤j≤3.0、kは0、0.01≤k≤1.5をそれぞれ示す]で表わされるオルガノポリシロキサンとの組合せにおいて、上記一般式(1)及び/又は一般式(A)で表わされる成分を必須成分とする重合体である。

[Embodiment of Invention] Partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer of component (a) which is used for this invention, being something which organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound addition polymerization is done, those which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-272932 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-140320 disclosure etc are illustrated. As for partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer, below-mentioned General Formula (1)



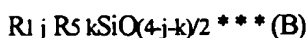
It is displayed with [In Formula, as for R¹ as for carbon number 1 to 18 unsubstituted, or substituted alkyl group, the aryl group, aralkyl group or halogenated hydrocarbon group and R² of same kind or different kind General Formula C_nH_{2n}O(C₂H₄O)_d(C₃H₆O)_eR³ (as for R³ as for group and d which are shown with the hydrogen atom or carbon number 1 to 10 saturated aliphatic hydrocarbon group or -(CO)-R⁴ (As for R⁴ carbon number 1 to 5 saturated aliphatic hydrocarbon group) integer of 2 to 200, as for the integer of 0 to 200, as for d + e integer of 3 to 200, as for n 2 to 6 is shown respectively here.) With as for polyoxyalkylene group and a which are shown as for 1.0 a 2.5 and b as for 0.001 b 1.0 and c 0.001 c 1.0 is shown respectively.] organo hydrogen polysiloxane and/or General Formula (2)



Are displayed with [In Formula, as for R¹ same as description above, as for the f as for 1.0 f 3.0 and g 0.001 g 1.5 is shown respectively.] organo hydrogen polysiloxane and General Formula (A) which



It is displayed with [In Formula, as for h integer of 2 to 200, as for the integer of 0 to 200, as for h + i integer of 3 to 200, as for m 2 to 6 is shown respectively.] polyoxyalkylene and/or General Formula (B)

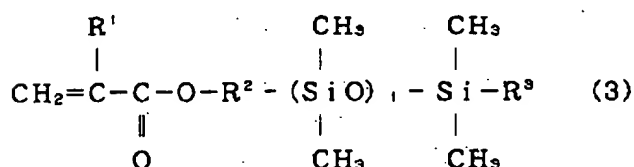


It is a polymer which designates component which is displayed with the above-mentioned General Formula (1) and/or General Formula (A) at time of combining with organopolysiloxane which is displayed with [In Formula, as for R¹ same to description above, as for the R⁵ as for carbon number 2 to 10 monovalent hydrocarbon group and j which possess aliphatic unsaturated group in the end as for 1.0 j 3.0 and k 0.001

【0006】本発明で用いられる成分(b)のアクリル-シリコン系グラフト共重合体とは、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物とアクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとの共重合体で、特開平2-25411号公報、特開平2-132141号公報等に記載されているものが例示される。例えば、分子鎖の片末端にラジカル重合性を有するオルガノポリシロキサン化合物は、下記一般式(3)

【0007】

【化1】



【0008】R¹: メチル基又は水素原子

R²: 場合によりエーテル結合1個又は2個で遮断されている直鎖状又は分岐状の炭素鎖を有する炭素原子1~10個の2価の飽和炭化水素基

R³: メチル基またはブチル基

l: 3~300

で表されるものが挙げられる。

【0009】一方、アクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーはラジカル重合性不飽和結合を分子中に1個有する化合物を意味し、使用されるアクリレート及び/又はメタクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、フルオロ炭素鎖1~10のパーフルオロアルキル(メタ)アクリレートを例示することができる。

【0010】また、本発明におけるアクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーにおいて、上記したアクリレート及び/又はメタクリレート以外に

k 1.5 is shown respectively.], as essential component.

[0006] Acrylic-silicone type graft copolymer of component (b) which is used with this invention, with copolymer of the radically polymerizable monomer which designates organopolysiloxane compound and acrylate and/or methacrylate which possess radically polymerizable basis in single end of molecular chain as main component, those which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-25411 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-132141 disclosure etc are illustrated. As for organopolysiloxane compound which possesses radically polymerizable in single end of for example molecular chain, the below-mentioned general formula (3)

[0007]

[Chemical Formula 1]

[0008] R¹: Methyl group or hydrogen atom

R²: Carbon atom 1 to 10 which blocking is done with ether bond 1 or 2 by when, possesses the carbon chain of straight or branched saturated hydrocarbon group of dibasic.

R³: Methyl group or butyl group

l: 3 to 300

So you can list those which are displayed.

[0009] On one hand, radically polymerizable monomer which designates acrylate and/or methacrylate as main component the radically polymerizable unsaturated bond 1 means compound which it possesses in molecule, it is possible to illustrate methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate or other alkyl (meth)acrylate, the 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate or other hydroxyalkyl (meth)acrylate and fluoro carbon chain 1 to 10 perfluoroalkyl (meth)acrylate as acrylate and/or methacrylate which is used.

[0010] In addition, according to need various polymerizable monomer compound can be used other than acrylate and/or methacrylate which was inscribed in radically polymerizable

必要に応じて種々の重合性モノマー化合物を使用することができる。これらの化合物としては、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、アクリロニトリル、フッ化オレフィン、N-ビニルピロリドン等を例示することができる。

[0011] 上述した分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物 (C) とアクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマー (D) との共重合は、重合比率 ((C)/(D)) : 1/19 ~ 2/1 の範囲内で、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の通常のラジカル重合開始剤の存在下で行われ、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合法のいずれの方法の適用も可能である。

[0012] 本発明の油中水型化粧料中において、成分 (a) の部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物は、好ましくは 0.1 ~ 10 重量% (以下、単に「%」で示す。)、より好ましくは 0.5 ~ 5 % の範囲で配合され、成分 (b) のアクリル-シリコン系グラフト共重合体は、好ましくは 0.1 ~ 15 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 10 % の範囲で配合される。配合量がこの範囲であれば、使用感、使用性、経時安定性、化粧持ち、化粧持続性において特に良好なものが得られる。また、これらの部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物やアクリル-シリコン系グラフト共重合体は、必要に応じて 1 種又は 2 種以上を適宜用いることができる。

[0013] 本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧料に使用される粉体、界面活性剤、アルコール類、水溶性高分子、油溶性高分子、皮膚形成剤、樹脂、紫外線吸収剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH 調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分 (美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等)、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物等を添加することができる。

[0014] 本発明の化粧料としては、乳液、クリーム、リップクリーム、ハンドクリーム、洗浄剤等のスキンケア化粧料、ファンデーション、メイクアップ下地、頬紅、アイシャドウ、マスカラ、アイライナー、アイブロウ、オーバーコー

monomer which designates acrylate and/or methacrylate in the this invention as main component. As these compound, it is possible to illustrate styrene, substituted styrene, the vinyl acetate, (meth)acrylic acid, maleic anhydride, maleic acid ester, fumaric acid ester, vinyl chloride, the vinylidene chloride, ethylene, propylene, butadiene, acrylonitrile, fluoroolefin and the N-vinyl pyrrolidone etc.

[0011] Copolymerization with radically polymerizable monomer (D) which designates dimethyl polysiloxane compound (C) and the acrylate and/or methacrylate which in single end of molecular chain which description above is done possess radically polymerizable basis as main component, inside range of degree of polymerization ((C)/(D)): 1/19 to 2/1, is done under existing of benzoyl peroxide, lauroyl peroxide and azobisisobutyronitrile or other conventional radical polymerization initiator, also application of any method of solution polymerization method, emulsion polymerization method, suspension polymerization method and the bulk polymerization method is possible.

[0012] In in water-in-oil type cosmetic of this invention, partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer of component (a), preferably 0.1 to 10 wt% (Below, it shows simply with "%")., is combined in range of more preferably 0.5 to 5 %, acrylic-silicone type graft copolymer of component (b), is combined in range of preferably 0.1 to 15 wt% and more preferably 0.5 to 10 %. If compounded amount is this range, especially good ones are acquired in the feel in use, use property, stability over time, cosmetic holding and cosmetic retention. In addition, these partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer and acrylic-silicone type graft copolymer can use according to need one, two or more kinds appropriately.

[0013] In cosmetic of this invention, powder, surfactant, alcohols, water soluble polymer, oil-soluble polymer, film forming agent, the resin, ultraviolet absorber, humectant, antiseptic, antibiotic, fragrance, the salts, antioxidant, pH adjustment agent, chelator, algefacient, antiinflammatory and the component for beautiful skin which are used for conventional cosmetic in range which does not obstruct effect of this invention (Such as skin whitener, cell activator, skin roughening improving agent, blood circulation promotion agent, skin astringent and antiseborrheic agent), vitamin, amino acids, the nucleic acid, hormone and inclusion compound etc can be added.

[0014] As cosmetic of this invention, you can list emulsion, cream, the lip cream, handcream, detergent or other skin care cosmetic, foundation, makeup substrate, rouge, the eye shadow, mascara, eye liner, eyebrow, overcoat agent and

ト剤、口紅等のメイクアップ料等が挙げられる。剤型は液状、乳液状、固形状、ペースト状、ゲル状等種々の形態を選択することができる。

【0015】

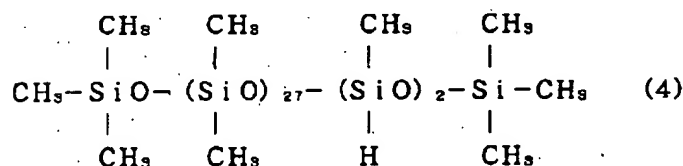
【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0016】製造例1 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物

反応器中に、平均組成式(4)

【0017】

【化2】



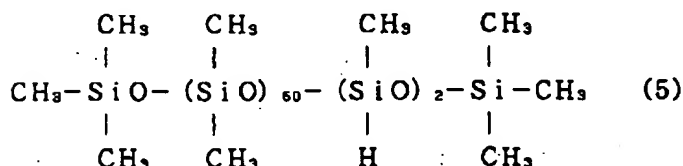
【0018】で示されるオルガノ水素ポリシロキサン100g、エタノール62g、平均組成式が $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で示されるポリオキシアルキレン23.6g及び塩化白金酸3%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70～80℃に維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、弾力性のある粒状の重合物を得た。

【0019】製造例2 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物

反応器中に、平均組成式(5)

【0020】

【化3】



【0021】で示されるオルガノ水素ポリシロキサン100g、エタノール95g、製造例1で使用した平均組成式のポリオキシアルキレン13.5g、25℃における

lipstick or other makeup charge etc. agent form can select various form such as liquid state, emulsion, solid state, paste and gel.

[0015]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained in detail below, with Working Example, but this invention is not something which is limited in these.

[0016] Production Example 1 portion crosslinking type polyether modified organopolysiloxane polymer

In reactor, average composition formula (4)

[0017]

[Chemical Formula 2]

[0018] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown, ethanol 62g, polyoxyalkylene 23.6g where average composition formula is shown with $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer of particulate which has elasticity was acquired.

[0019] Production Example two portions crosslinking type polyether modified organopolysiloxane polymer

In reactor, average composition formula (5)

[0020]

[Chemical Formula 3]

[0021] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown, ethanol 95g, polyoxyalkylene 13.5g of average composition formula which is used with Production Example 1, dimethyl

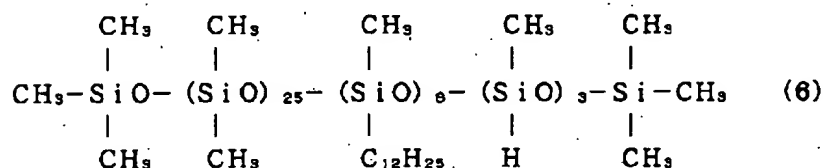
粘度が6 cStであるジメチルポリシロキサン75.7g及び塩化白金酸3%のエタノール溶液0.3gを仕込み、製造例1と同様に処理して弾力性のある粒状の重合物を得た。

【0022】製造例3 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物

反応器中に、平均組成式(6)

【0023】

【化4】



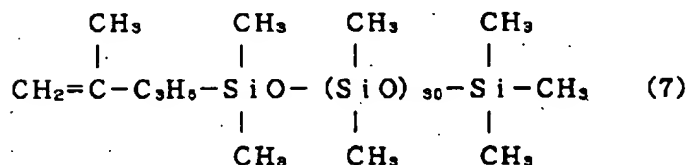
【0024】で示されるオルガノ水素ポリシロキサン401g、エタノール120g、製造例1で使用するポリオキシアルキレン81g、及び塩化白金酸2%のエタノール溶液0.1gを仕込み、製造例1と同様に処理して弾力性のある粒状の重合物を得た。

【0025】製造例4 アクリル-シリコン系グラフト重合体

下記組成式(7)

【0026】

【化5】



【0027】で示される片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン40g、メチルメタクリレート40g、2-エチルヘキシルアクリレート10g、n-ブチルメタクリレート10g、トルエン100gを混合し、続いてアゾイソブチロニトリル1.5gを添加、溶解させた後、攪拌下に80~90℃の温度範囲内で5時間反応させ粘稠な溶液を得た。

polysiloxane 75.7g where viscosity in 25 °C is 6 cSt, inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 %, treated in same way as the Production Example 1 and you acquired polymer of particulate which has elasticity.

[0022] Production Example 3 parts crosslinking type polyether modified organopolysiloxane polymer

In reactor, average composition formula (6)

[0023]

[Chemical Formula 4]

[0024] So organo hydrogen polysiloxane 401g which is shown, ethanol 120g, polyoxyalkylene 81g which is used with Production Example 1, You inserted ethanol solution 0.1 g of chloroplatinic acid 2 %, treated in same way as the Production Example 1 and you acquired polymer of particulate which has elasticity.

[0025] Production Example 4 acrylic-silicone type graft copolymer

Below-mentioned composition formula (7)

[0026]

[Chemical Formula 5]

[0027] So single end methacrylate substitution dimethyl polysiloxane 40g which is shown, it mixed methyl methacrylate 40g, the 2-ethyl-hexyl acrylate 10g, n-butyl methacrylate 10g and toluene 100g, continuously added azoisobutyronitrile 1.5g after melting and under agitating 5 hours reacted inside temperature range of 80 to 90 °C and acquired viscous solution. This

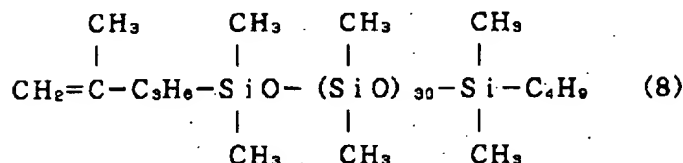
。この溶液を2lのメタノール中に注ぎ込み、グラフトポリマーを沈殿析出せしめた。沈殿物を濾別し、乾燥させて粒状の重合体を得た。

【0028】製造例5 アクリル-シリコン系グラフト共重合体

下記組成式(8)

【0029】

【化6】



【0030】で示される片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン35g、メチルメタクリレート45g、2-エチル-ヘキシルアクリレート20g、トルエン100g及びアゾイソブチロニトリル1.5gを用い、製造例4と同様の操作をして粒状の重合体を得た。

【0031】実施例1及び比較例1 油中水型クリーム

表1に示す組成のクリームを調製し、その使用感及び使用性について下記の方法より評価を行った。

【0032】

solution was poured in methanol of 2l, graft polymer precipitation was done. It filtered precipitate, dried and acquired polymer of particulate.

[0028] Production Example 5 acrylic-silicone type graft copolymer

Below-mentioned composition formula (8)

[0029]

[Chemical Formula 6]

[0030] Doing operation of being similar to Production Example 4, so single end methacrylatesubstitution dimethyl polysiloxane 35g which is shown, making use of methyl methacrylate 45g, 2-ethyl-hexyl acrylate 20g, the toluene 100g and azoisobutyronitrile 1.5g, it acquired polymer of particulate.

[0031] Working Example 1 and Comparative Example 1 water-in-oil type cream

It manufactured cream of composition which is shown in Table 1, itappraised from below-mentioned method concerning feel in use and theuse property.

[0032]

【表 1】

[Table 1]

(%)

(成分)	実施例	比較例
	1	1
1. 部分架橋型シリコン変性ポリ メチルシロキサン重合体(製造例1)	3.0	3.0
2. シメチルポリシロキサン(6cSt)	12.0	12.0
3. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (製造例4)	0.3	—
4. テカ対ジシロキサン	9.7	10.0
5. グリセリン	2.0	2.0
6. 1,3-ブチレンジオール	10.0	10.0
7. 塩化ナトリウム	1.0	1.0
8. 防腐剤	適量	適量
9. 香料	適量	適量
10. 精製水	残量	残量
(評価項目)		
のび広がり	◎	◎
なめらかさ	◎	◎
べたつきのなさ	◎	◎
さっぱり感	◎	◎
化粧持続性	◎	△

【0033】 (製造方法)

A: 成分 1、2 を均一に混合する。

B: 成分 5～8 及び成分 10 を加え、均一に混合する。

C: A に B を攪拌しながら添加する。

D: C に成分 3～4 を添加し更に均一に混合し、成分 9 を加えて油中水型クリームを得た。

【0034】 (評価方法) 女性 50 名の専門パネルにより使用テストを行ない、塗布時ののび広がり、なめらかさ、後肌のべたつきのなさ、さっぱり感、化粧持続性について以下の基準で評価を行ない、その平均点で判定した。

【0035】 [評価基準]

5 点: 非常に良好

4 点: 良好

[0033] (manufacturing method)

A: Component 1, 2 is mixed to uniform

B: Including component 5 to 8 and component 10, it mixes to uniform

C: While agitating B in A, it adds

D: It added component 3 to 4 to C and furthermore mixed to uniform, it acquired water-in-oil type cream including component 9.

[0034] (Evaluation method) To do use test with specialist panel of women 50 person, extension spreading when applying, smoothness, no tackiness of skin, appraised with reference below concerning clean feel, and cosmetic retention decided with average point.

[0035] [evaluation standard]

5 points: Very good

4 points: Good

3点：普通

2点：やや不良

1点：不良

[判定]

◎：平均点4.5以上

○：平均点3.5以上4.5未満

△：平均点2.5以上3.5未満

×：平均点2.5未満

得られた結果を表1に併せて示す。

【0036】表1の結果より明らかなように、本発明の部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合体、及びアクリル-シリコン系グラフト共重合体を含む実施例1の油中水型クリームは、使用感が良好で、かつ化粧持続性に優れたものであった。

【0037】

実施例2：ハンドクリーム

(成分)

(%)

1. 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノ
3.0

ポリシロキサン重合体（製造例2）

2. ジメチルポリシロキサン（6cSt）
7.0

3. メチルフェニルポリシロキサン
5.0

4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体（製造例4）
0.4

5. デカメチルシクロペンタシロキサン
9.6

6. トリオクタン酸グリセリン
5.0

7. グリセリン
5.0

8. 1,3-ブチレングリコール

3 points: Normally

2 points: A little deficiency

1 point: Deficiency

[Decision]

.dbl circ.: Average point 4.5 or greater

.circ.: Average point 3.5 or greater, Under of 4.5

: Average point 2.5 or greater, Under of 3.5

X: Under of average point 2.5

In combination with result which it acquires to Table 1 it shows.

[0036] As been clear from result of Table 1, partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer of this invention, the water-in-oil type cream of Working Example 1 which contains and acrylic-silicone type graft copolymer, feel in use being good, was something which at same time is superior in the cosmetic retention.

[0037]

Working Example 2: Handcream

(Component)

(%)

1. partially crosslinked polyether modified organo
3.0

Polysiloxane polymer (Production Example 2)

2. dimethyl polysiloxane (6 cSt) 7.0

3. methylphenyl polysiloxane 5.0

4. acrylic-silicone type graft copolymer (Production Example 4) 0.4

5. decamethylcyclopentasiloxane 9.6

6. glycerin trioctanoate 5.0

7. glycerin 5.0

8. 1,3-butylene glycol 5.0

5. 0

9. 防腐剤
適量9. antiseptic
suitable amount10. 香料
適量10. fragrance
suitable amount11. 精製水
残量11. purified water
remaining amount

【0038】(製造方法)

[0038] (manufacturing method)

A: 成分1~3を均一に混合する。

A: Component 1 to 3 is mixed to uniform.

B: 成分7~9及び成分11を混合し均一に溶解する。

B: It mixes component 7 to 9 and component 11 and melts in uniform.

C: AにBを撹拌しながら添加する。

C: While agitating B in A, it adds.

D: Cに成分4~6を添加し更に均一に混合し、成分10を加えてハンドクリームを得た。

D: It added component 4 to 6 to C and furthermore mixed to uniform, it acquired handcream including component 10.

【0039】以上のようにして得られた本発明品のハンドクリームは、塗布時のべたつきがなく、のび広がり良く、後肌のさらさら感、さっぱり感に優れ、非常になめらかで撥水性が高く、持続性の高いものであった。

[0039] Handcream of article of this invention which it acquires like above is not a tackiness when applying, extension spreading is good, dry feel of skin, it is superior in clean feel, very smooth and water repellency is high, it was something where sustained is high.

【0040】

[0040]

実施例3: 日焼け止めクリーム

Working Example 3: Sunscreen cream

(成分)
(%)

(Component) (%)

1. 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノ
5. 01. partially crosslinked polyether modified organo
5.0

ポリシロキサン重合体(製造例2)

Polysiloxane polymer (Production Example 2)

2. ジメチルポリシロキサン(6 c S t)
10. 0

2. dimethyl polysiloxane (6 cSt) 10.0

3. トリオクタン酸グリセリン
5. 0

3. glycerin trioctanoate 5.0

4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体(製造例5)
0. 5

4. acrylic-silicone type graft copolymer (Production Example 5) 0.5

5. デカメチルシクロペンタシロキサン
9. 5

5. decamethylcyclopentasiloxane 9.5

6. 疎水化シリカ
0. 5

6. hydrophobicizing silica 0.5

7. パラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル 5. 0	7. 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate 5.0
8. 1, 3-ブチレングリコール 10. 0	8. 1,3-butylene glycol 10.0
9. 防腐剤 適量	9. antiseptic suitable amount
10. 香料 適量	10. fragrance suitable amount
11. 精製水 残量	11. purified water remaining amount
【0041】(製造方法)	[0041] (manufacturing method)
A: 成分 1 ~ 3 及び成分 6 ~ 7 を均一に混合する。	A: Component 1 to 3 and component 6 to 7 are mixed to uniform
B: 成分 8 ~ 9 及び成分 11 を混合し均一に溶解する。	B: It mixes component 8 to 9 and component 11 and melts in uniform
C: A に B を攪拌しながら添加する。	C: While agitating B in A, it adds.
D: C に成分 4 ~ 5 を添加し更に均一に混合し、成分 10 を加えて日焼け止めクリームを得た。	D: It added component 4 to 5 to C and furthermore mixed to uniform, it acquired sunscreen cream including component 10.
【0042】以上のようにして得られた本発明品の日焼け止めクリームは、塗布時のべたつきがなく、のび広がり良く、後肌のさらさら感、さっぱり感に優れ、非常になめらかで撥水性が高く、化粧持続性の高いものであった。	[0042] Sunscreen cream of article of this invention which it acquires like above is not a tackiness when applying, extension spreading is good, dry feel of skin, it is superior in clean feel, very smooth and water repellency is high, it was something where cosmetic retention is high.
【0043】	[0043]
実施例 4: クリーム状ファンデーション	Working Example 4: Cream foundation
(成分) (%)	(Component) (%)
1. 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノ 5. 0	1. partially crosslinked polyether modified organo 5.0
ポリシロキサン重合体 (製造例 2)	Polysiloxane polymer (Production Example 2)
2. ジメチルポリシロキサン (6 cSt) 10. 0	2. dimethyl polysiloxane (6 cSt) 10.0
3. トリオクタン酸グリセリン 8. 0	3. glycerin trioctanoate 8.0
4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (製造例 5) 0. 3	4. acrylic-silicone type graft copolymer (Production Example 5) 0.3

5. デカメチルシクロペンタシロキサン 4. 7	5. decamethylcyclopentasiloxane 4.7
6. シリコーン処理粉体 (注1) 20. 0	6. silicone-treated powder (Note 1) 20.0
7. グルコース 2. 0	7. glucose 2.0
8. 1, 3-ブチレングリコール 2. 0	8. 1,3-butylene glycol 2.0
9. 防腐剤 適量	9. antiseptic suitable amount
10. 香料 適量	10. fragrance suitable amount
11. 精製水 残量	11. purified water remaining amount

(注1) 下記組成 (イ) ~ (ト) からなるシリコーン処理粉体。

(Note 1) Silicone-treated powder which consists of below-mentioned composition (jp1) to (jp7).

(%)		(%)	
(イ). 微粒子酸化チタン	40	(jp1). microparticulate titanium dioxide	40
(ロ). マイカ	2	(jp2). mica	29
(ハ). タルク	2	(jp3). talc	20
(ニ). ベンガラ		(jp4). ferric oxide	2
(ホ). 黄酸化鉄		(jp5). yellow iron oxide	6
(ヘ). 黒酸化鉄		(jp6). black iron oxide	2
(ト). メチルヒドロジェンポリシロキサン	1	(jp7). methyl hydrogen polysiloxane	1

【0044】 (製造方法)

[0044] (manufacturing method)

A: 成分1~3を均一に混合し、成分6を添加し均一に分散する。

A: It mixes component 1 to 3 to uniform, adds component 6 and disperses to the uniform.

B: 成分7~9及び成分11を混合し均一に溶解する。

B: It mixes component 7 to 9 and component 11 and melts in uniform.

C: AにBを攪拌しながら添加する。

C: While agitating B in A, it adds.

D: Cに成分4～5を添加し更に均一に混合し、成分10を加えてクリーム状ファンデーションを得た。

【0045】以上のようにして得られた本発明品のクリーム状ファンデーションは、塗布時のべたつきがなく、のび広がりが高く、後肌のさらさら感、さっぱり感に優れ、非常にめらかで撥水性が高く、化粧持ちの良いものであった。

【0046】

実施例5：クリーム状ホホ紅

(成分)
(%)

1. 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノ
2. 5

ポリシロキサン重合物（製造例2）

2. ジメチルポリシロキサン（6 cSt）
7. 5

3. トリオクタン酸グリセリン
3. 0

4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体（製造例5）
0. 2

5. デカメチルシクロペンタシロキサン
2. 8

6. 酸化チタン
3. 0

7. タルク
1. 0

8. 雲母チタン
3. 0

9. 赤色226号
0. 2

10. 黄酸化鉄
0. 8

11. グリセリン
5. 0

12. 1, 3-ブチレングリコール
10. 0

13. 防腐剤
適量

D: It added component 4 to 5 to C and furthermore mixed to uniform, itacquired cream foundation including component 10.

[0045] Cream foundation of article of this invention which it acquires like above is not a tackinesswhen applying, extension spreading is good, dry feel of skin, itis superior in clean feel, very smooth and water repellency is high, it wassomething where cosmetic holding is good.

[0046]

Working Example 5: Cream rouge

(Component) (%)

1. partially crosslinked polyether modified organo
2.5

Polysiloxane polymer (Production Example 2)

2. dimethyl polysiloxane (6 cSt) 7.5

3. glycerin trioctanoate 3.0

4. acrylic -silicone type graft copolymer (Production Example 5) 0.2

5. decamethylcyclopentasiloxane 2.8

6. titanium dioxide 3.0

7. talc 1.0

8. mica titanium 3.0

9. red color 226 number 0.2

10. yellow iron oxide 0.8

11. glycerin 5.0

12. 1,3 -butylene glycol 10.0

13. antiseptic suitable amount

14. 香料
適量

14. fragrance
suitable amount

15. 精製水
残量

15. purified water
remaining amount

【0047】(製造方法)

[0047] (manufacturing method)

A: 成分1~3を均一に混合し、成分6~10を添加し均一に分散する。

A: It mixes component 1 to 3 to uniform, adds component 6 to 10 and disperses to the uniform

B: 成分11~13及び成分15を混合し均一に溶解する。

B: It mixes component 11 to 13 and component 15 and melts in uniform

C: AにBを攪拌しながら添加する。

C: While agitating B in A, it adds.

D: Cに成分4~5を添加し更に均一に混合し、成分14を加えてクリーム状ホホ紅を得た。

D: It added component 4 to 5 to C and furthermore mixed to uniform, it acquired cream rouge including component 14.

【0048】以上のようにして得られた本発明品のクリーム状ホホ紅は、塗布時のべたつきがなく、のび広がりが良く、後肌のさらさら感、さっぱり感に優れ、非常になめらかで撥水性が高く、化粧持ちの良いものであった。

[0048] Cream rouge of article of this invention which it acquires like above is not a tackiness when applying, extension spreading is good, dry feel of skin, it is superior in clean feel, very smooth and water repellency is high, it was something where cosmetic holding is good.

【0049】

[0049]

実施例5: クリーム状アイシャドウ

Working Example 5: Cream eye shadow

(成分)
(%)

(Component) (%)

1. 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノ
3.0

1. partially crosslinked polyether modified organo
3.0

ポリシロキサン重合体 (製造例2)

Polysiloxane polymer (Production Example 2)

2. ジメチルポリシロキサン (6 cSt)
12.0

2. dimethyl polysiloxane (6 cSt) 12.0

3. トリオクタン酸グリセリン
15.0

3. glycerin trioctanoate 15.0

4. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (製造例4)
0.5

4. acrylic-silicone type graft copolymer (Production Example 4) 0.5

5. デカメチルシクロペンタシロキサン
9.5

5. decamethylcyclopentasiloxane 9.5

6. 疎水化シリカ
0.3

6. hydrophobicizing silica 0.3

7. 雲母チタン
5.0

7. mica titanium 5.0

8. 酸化鉄雲母チタン 5. 0	8. iron oxide mica titanium 5.0
9. マイカ 3. 0	9. mica 3.0
10. 着色顔料 2. 0	10. coloring pigment 2.0
11. 1, 3-ブチレングリコール 10. 0	11.1,3 -butylene glycol 10.0
12. 防腐剤 適量	12. antiseptic suitable amount
13. 香料 適量	13. fragrance suitable amount
14. 精製水 残量	14. purified water remaining amount
[0050] (製造方法)	[0050] (manufacturing method)
A : 成分1~3、6を均一に混合し、成分7~10を添加し均一分散する。	A: It mixes component 1 to 3 and 6 to uniform, adds component 7 to 10 and disperses to uniform.
B : 成分11~13及び成分14を混合し均一に溶解する。	B: It mixes component 11 to 13 and component 14 and melts in uniform.
C : AにBを攪拌しながら添加する。	C: While agitating B in A, it adds.
D : Cに成分4~5を添加し更に均一に混合し、成分13を加えてクリーム状アイシャドウを得た。	D: It added component 4 to 5 to C and furthermore mixed to uniform, it acquired cream eye shadow including component 13.
[0051] 以上のようにして得られた本発明品のクリーム状アイシャドウは、塗布時のべたつきがなく、のび広がり良く、後肌のさらさら感、さっぱり感に優れ、非常になめらかで撥水性が高く、化粧持ちの良いものであった。	[0051] Cream eye shadow of article of this invention which it acquires like above is not a tackiness when applying, extension spreading is good, dry feel of skin, it is superior in clean feel, very smooth and water repellency is high, it was something where cosmetic holding is good.
[0052]	[0052]
実施例5：固形状ファンデーション	Working Example 5: Solid state foundation
(成分) (%)	(Component) (%)
1. 部分架橋型ポリエーテル変性オルガノ 3. 0	1. partially crosslinked polyether modified organo 3.0
ポリシロキサン重合体 (製造例2)	Polysiloxane polymer (Production Example 2)
2. ジメチルポリシロキサン (6 cSt) 12. 0	2. dimethyl polysiloxane (6 cSt) 12.0

3. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (製造例 4) 0. 5	3. acrylic-silicone type graft copolymer (Production Example 4) 0.5
4. デカメチルシクロペンタシロキサン 4. 5	4. decamethylcyclopentasiloxane 4.5
5. フラクトオリゴ糖脂肪酸エステル 8. 0	5. fructooligosaccharide aliphatic ester 8.0
6. トリオクタン酸グリセリン 12. 0	6. glycerin trioctanoate 12.0
7. カルボキシビニルポリマー 0. 4	7. carboxyvinyl polymer 0.4
8. 水酸化ナトリウム 0. 08	8. sodium hydroxide 0.08
9. 1, 3-ブチレングリコール 4. 0	9. 1,3-butylene glycol 4.0
10. 酸化チタン 10. 0	10. titanium dioxide 10.0
11. 無機顔料 2. 5	11. inorganic pigment 2.5
12. マイカ 3. 0	12. mica 3.0
13. レシチン 0. 3	13. lecithin 0.3
14. 防腐剤 適量	14. antiseptic suitable amount
15. 香料 適量	15. fragrance suitable amount
16. 精製水 残量	16. purified water remaining amount
【0053】 (製造方法)	[0053] (manufacturing method)
A : 成分 1 ~ 2 を均一に混合する。	A: Component 1 to 2 is mixed to uniform.
B : 成分 5 ~ 6 を混合し、加熱溶解する。	B: It mixes component 5 to 6, thermal decomposition does.
C : 成分 7 ~ 9 及び成分 14、16 を混合し均一に溶解する。	C: It mixes component 7 to 9 and component 14 and 16 and melts in uniform.
D : 成分 10 ~ 13 及び成分 15 を混合し均一に溶解する。	D: It mixes component 10 to 13 and component 15 and melts in uniform.
E : A に B を攪拌しながら添加する。	E: While agitating B in A, it adds.

F: Eに成分3~4を添加し更にC、Dを加えて均一に混和し、加熱溶解後容器に流し込んで固形状ファンデーションを得た。

【0054】以上のようにして得られた本発明品の固形状ファンデーションは、塗布時のべたつきがなく、のび広がり良く、後肌のさらさら感、さっぱり感に優れ、非常になめらかで撥水性が高く、化粧持ちの良いものであった。

【0055】

【本発明の効果】以上詳述したように、部分架橋型ポリエーテル変性オルガノポリシロキサン重合物及びアクリル-シリコン系グラフト共重合を含有する油中水型化粧料は、良好な使用感、使用性、経時安定性を有し、化粧持ち並びに化粧持続性の点でも非常に優れるものであった。

F: It added component 3 to 4 to E and it mixed to uniform furthermore including C, D, poured in to container after thermal decomposition and acquired solid state foundation.

[0054] Solid state foundation of article of this invention which it acquires like above is not a tackiness when applying, extension spreading is good, dry feel of skin, it is superior in clean feel, very smooth and water repellency is high, it was something where cosmetic holding is good.

[0055]

[Effect of this invention] As above detailed, it was something where water-in-oil type cosmetic which contains the partially crosslinked polyether modified organopolysiloxane polymer and acrylic-silicone type graft copolymerization, has good feel in use, use property and stability over time, is superior very even in point of cosmetic holding and cosmetic retention.